PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 : A61K 7/032, 7/48, 7/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 91/12793 (43) Date de publication internationale: 5 septembre 1991 (05.09.91)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91 (22) Date de dépôt international: 21 février 1991 (2) (30) Données relatives à la priorité: 90/02578 ler mars 1990 (01.03.90) (31) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'O [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (32) Inventeurs; et (US seulement): ARRAUI Jean-Pierre [FR/FR]; 308, rue Lecourbe, F-7501 (FR). PATRAUD, Jeanne [FR/FR]; Tour Palerme boulevard Masséna, F-75013 Paris (FR). PIOT, B [FR/FR]; 8 bis, boulevard Pereire, F-75017 Paris	1/0014 1.02.9 FI DREA DEAU 15 Pari e, 1216	(74) Mandataire: MICHARDIERE. Bernard: Cabinet Peuscet. 68, rue d'Hauteville, F-75010 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen). DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Tide: WATER RESISTANT COMPOSITION FOR COATING EYELASHES, AND PREPARATION METHOD THE-REFOR

KLI OI

(54) Titre: COMPOSITION RESISTANTE A l'EAU POUR LE REVETEMENT DES CILS, ET SON PROCEDE DE PRE-PARATION

(57) Abstract

The disclosed composition containing, in a manner known per se, at least one wax, at least one consistency agent and at least one volatile organic solvent and the optional conventional ingredients (fillers, pigments, vitamins, amino acids, etc...) is characterised in that it contains an aqueous solution of at least one hydrosoluble film-forming polymer (derivatives of keratin, chitine, chitosane, cellulose; acrylic polymers; polyvinylpyrrolidones and vinyl copolymers; natural polymers; ethylene polymers; oxyethylenated silicones, etc.). The particularity of this mascara is to obtain an increased resistance to water of the product by introducing an aqueous solution of hydrosoluble substances in an anhydrous formulation. The system contains no emulsifying agent and nevertheless allows a stable composition to be obtained containing approximately 10 % water in a completely hydrophobic medium.

(57) Abrégé

Cette composition contenant, de saçon connue, au moins une cire, au moins un agent de consistance et au moins un solvant organique volatil et les ingrédients éventuels classiques (charges, pigments, vitamines, acides aminés, etc.) est caractérisée par le fait qu'elle contient une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble (dérivés de kératine, de chitine ou de chitosane, de cellulose; polymères acryliques; polyvinylpyrrolidones et copolymères vinyliques; polymères naturels; polymères de l'éthylène; silicones oxyèthylènées, etc.). L'originalité de ce mascara est d'obtenir une augmentation de la résistance à l'eau du produit par l'introduction d'une solution aqueuse de substances hydrosolubles dans une sormule anhydre. Le système ne contient pas d'émulsionnant et permet néanmoins d'avoir une composition stable contenant environ 10 % d'eau dans un milieu parsaitement hydrophobe.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagno	MG	Madagascar
AU	Australic	Pi	Finlande	ML	Mali
B.B	Barbade	PR -	France	MN	Mongolic
82	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanic
BF	Burkina Faso	CB	Royaumo-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgaric	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongric	PL	Pologne
CA	Canada	IT	talic	RO	Roumanic
CF	République Contraficaine	JP	Janon .	SD	Soudan
œ	Congo	KP	République populaire démocratique	SE	Suède
CH	Suisse		de Corée	SN	Sénégal .
a	Côte d'Ivoire	KR	République de Corée	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	u	Liechtenstein	TD	Tchad
CS.	Tchécoslovaquie	LK	Sri Looka -	TC	Togo
DE	Allemagne	ü	Luxembourg	US	Euts-Unis d'Amérique
	D	MC	Manage		

1

COMPOSITION RESISTANTE A L'EAU POUR LE REVETEMENT DES CILS, ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

La présente invention porte sur une composition cosmétique résistante à l'eau, pour le revêtement 5 des cils. Une telle composition, lorsqu'elle est destinée au maquillage des cils, contient généralement des pigments et est alors appelée "mascara"; dans le cas où elle ne comporte pas de pigments, elle constitue simplement une base de maquillage des cils ou une 10 base traitante pour les cils. La présente invention porte également sur un procédé de préparation de cette nouvelle composition.

Les mascaras résistants à l'eau, qui sont actuellement sur le marché, sont des produits anhydres 15 à de solvants organiques non-aqueux. base L'inconvénient de ces mascaras est leur majeur médiocre propriété d'allongement, inférieure, dans tous les cas, à celle des mascaras non résistants à l'eau. Il existe aussi des mascaras résistants à l'eau 20 se présentant sous la forme d'émulsions eau-dansl'huile ; cependant, leur résistance à l'eau n'est pas satisfaisante.

La société déposante a constaté, d'une façon tout à fait surprenante, que, lorsqu'on introduit, 25 dans une composition de mascara résistante à l'eau anhydre typique, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble, il est d'augmenter de façon substantielle la résistance à l'eau du mascara, d'obtenir simultanément une composi-30 tion qui, bien que contenant de l'eau dans un milieu parfaitement hydrophobe, soit stable sans la présence d'un agent émulsionnant, et également d'obtenir un mascara ayant des propriétés cosmétiques supérieures à celles des mascaras résistants à l'eau connus à ce 35 jour, notamment du point de vue de la rapidité du la facilité d'application, maquillage, de

PCT/FR91/00142 WO 91/12793

2

l'allongement et du recourbement des cils. Il faut du polymère filmogène en l'addition que l'absence d'eau ne permet pas d'améliorer les qualités mascara. La présence d'eau dans le polymère 5 filmogène est donc nécessaire.

L'introduction d'une solution aqueuse de substances hydrosolubles, ou d'eau, dans des produits cosmétiques normalement anhydres a déjà été décrite, en particulier dans la demande de brevet japonais n° 10 61/83110, mais il s'agit, dans ce cas, d'un produit cosmétique à usage cutané, en particulier d'un rouge à lèvres, dont le but est l'apport de substances hydratantes et le dépôt d'un film gras et humide sur les lèvres; selon ce document, on disperse de l'eau ou une solution aqueuse d'une substance hydrosoluble, dans un rouge à lèvres ou une base de rouge à lèvres, en présence d'un ou de plusieurs agents dispersants choisis parmi le cholestérol, les phytostérols, phospholipides et les saponines. La présence d'agents dispersants, tels que les stérols, est indispensable à la réalisation et à la stabilité de ces produits, car lesdits dispersants permettent d'incorporer la phase aqueuse dans la base anhydre.

Il a été vérifié que la composition les cils selon pour maguillage 25 cosmétique de l'invention est tout à fait réalisable en l'absence de stérols, lesquels peuvent être néanmoins présents dans la formule à de très faibles concentrations, par l'intermédiaire de cires.

30

La présente invention a donc pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition résistante à l'eau, pour le revêtement des cils, contenant au moins une cire, au moins un agent de consistance, et au moins un solvant organique volatil, 35 caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène

3

hydrosoluble.

5

20

25

30

Le (ou les) polymère(s) filmogène(s) est (ou sont) choisi(s), notamment, dans le groupe formé par :

- les dérivés de kératine, tels que les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques;
 - les dérivés de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques;
- les dérivés de cellulose, tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthyl cellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose;
- 15 les polymères acryliques, tels que les polyacrylates et les polyméthacrylates, ainsi que les copolymères acryliques;
 - les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques, tels que le copolymère de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, ou le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique;
 - les polymères naturels, tels que :
 - . les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane et la gomme de karaya;
 - . les alginates et les carraghénates ;
 - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés;
 - les polymères de l'éthylène, tels que les polyéthylèneglycols ; et
 - les silicones oxyéthylénées.

La concentration en polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) dans la solution aqueuse est comprise notamment entre environ 0,1 et 55 % en poids de matières actives, et la concentration en phase aqueuse, par rapport au poids total de la composition,

4

est comprise notamment entre environ 1 et 35 % en poids.

La (ou les) cire(s) est (ou sont) choisie(s) les cires animales, végétales, notamment parmi 5 minérales, synthétiques et les fractions diverses cires naturelles, toutes ces cires ayant, en règle générale, un point de fusion compris entre 60 et 110°C, et une pénétration à l'aiguille, à 25°C, comprise entre environ 3 et 40, telle que mesurée 10 selon la norme américaine ASTM D5 ou selon la norme française NFT 004. Le principe de la mesure de la pénétration d'une aiguille selon ces deux normes consiste à mesurer la profondeur, exprimée en dixièmes de millimètre, à laquelle pénètre une aiguille normalisée 15 (pesant 2,5 g, placée dans un porte-aiguille pesant 47,5 g, soit au total, 50 g), placée sur la cire pendant 5 secondes.

Parmi les cires animales que l'on peut utiliser, on peut citer entre autres les cires 20 d'abeille, les cires de lanoline et les d'insecte de Chine. Parmi les cires végétales, on peut citer, entre autres, les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricurry, les cires de fibres de liège, les cires de canne à sucre et les cires du Japon. 25 Parmi les cires minérales, on peut citer, en particulier, les paraffines, les cires microcristallines, les cires de lignite (Montan wachs) et les ozokérites. Parmi les cires synthétiques, on peut citer, en particulier, les cires de polyéthylène, les cires obtenues 30 par la synthèse de Fischer et Tropsch, polymères cireux ainsi que leurs esters. Toutes ces cires sont bien connues de l'homme du métier.

De préférence, la (ou les) cire(s) utilisée(s) selon l'invention est (ou sont) solide(s) 35 et rigide(s) à une température inférieure à 50°C. De plus, la concentration en cire(s), par rapport au

5

poids total de la composition, est comprise notamment entre environ 2 et 40 % en poids.

Le (ou les) agent(s) de consistance est (ou sont) choisi(s) notamment dans le groupe formé par les argiles modifiées organiquement, telles que les montmorillonites et les dérivés d'hectorite, par exemple, la bentonite. La concentration en agent(s) de consistance par rapport au poids total de la composition est comprise notamment entre environ 5 et 15 % en poids.

organique(s) solvant(s) Le (ou les) volatil(s) est (ou sont) choisi(s) notamment dans le l'isoparaffine, l'essence de groupe formé par térébenthine, l'alcool isopropylique, l'alcool éthy-15 lique, le white spirit et les dérivés de silicone volatils ; la concentration en solvant(s) organique(s) volatil(s) par rapport au poids total de la composition est comprise notamment entre environ 35 et 50 % en poids.

composition ailleurs, la 20 Par l'invention peut également contenir jusqu'à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins une charge. Les charges sont essentiellement destinées à augmenter les caractéristiques de 25 couvrance du produit et sont notamment les poudres habituellement utilisées dans les produits cosmétiques, telles que le talc, l'amidon, le kaolin et les polyamides.

La composition selon l'invention peut égale30 ment contenir au moins un pigment, dans une proportion
pouvant aller jusqu'à 20 % en poids par rapport au
poids total de la composition, suivant la coloration
et l'intensité de la coloration que l'on cherche à
obtenir. On peut cependant, comme indiqué ci-dessus,
35 envisager de réaliser une composition sans pigments,
laquelle constitue alors une base de maquillage des

6

cils ou une base traitante résistante à l'eau, pour les cils.

Les pigments utilisables sont choisis notamment parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les pigments nacrés et les pigments enrobés.

Parmi les pigments minéraux, on peut citer, à titre d'exemples :

- le dioxyde de titane (rutile ou anatase), 6 éventuellement traité en surface et codifié dans le Color Index sous la référence CI 77891;
 - les oxydes de fer noir, jaune, rouge et brun, codifiés sous les références CI 77499, 77492, 77491;
- 15 le violet de manganèse (CI 77742);
 - le bleu outremer (CI 77007);
 - l'oxyde de chrome (CI 77288);
 - l'hydrate de chrome (CI 77289); et
 - le bleu ferrique (CI 77510).
- Parmi les pigments organiques, on peut citer, en particulier les pigments certifiés aux Etats-Unis d'Amérique par la FOOD & DRUG ADMINISTRA-TION sous les dénominations :

```
n° 19 (CI 45170);
        - D & C red
                        n° 9 (CI 15585);
        - D & C red
25
                       n° 30 (CI 73360);
        - D & C red
                            3 (CI 45430);
        - D & C red
                        n°
                        n° 21 (CI 45380);
        - D & C red
                        n° 27 (CI 45410);
        - D & C red
                        n° 13 (CI 15630);
        - D & C red
30
                            7 (CI 15850 - 1);
        - D & C red
                        n°
                        n^{\circ} 6 (CI 15850 - 2);
        - D & C red
                        n° 36 (CI 12085);
         - D & C red
                       n° 10 (CI 45425);
         - D & C orange
                       n°
                            4 (CI 15510);
         - D & C orange
35
                            5 (CI 45370);
         - D & C orange n°
```

7
- D & C yellow n° 6 (CI 15985);
- D & C yellow n° 5 (CI 19140);
ainsi que:

5

10

15

20

- le noir de carbone (CI 77266); et
- les laques à base de carmin de cochenille (CI 75470).

Les pigments nacrés peuvent être choisis notamment parmi :

- les pigments nacrés blancs, tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth; et
 - les pigments nacrés colorés, tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique, ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité, ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth;
 - les pigments enrobés tels que ceux obtenus à partir des pigments listés ci-dessus et dont la surface a été traitée par diverses substances comme, par exemple, des acides aminés, des silicones, des sels métalliques ou du collagène.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir, en plus des composants mentionnés précédemment, des ingrédients utilisés de façon classique dans les compositions de maquillage pour les cils, et choisis notamment parmi les adoucissants, les conservateurs, les séquestrants, les parfums, les épaississants, les huiles, les silicones, les agents de cohésion, les polymères non-filmogènes, les agents alcalinisants ou acidifiants, et les agents reconnus pour leur action bénéfique sur les cils, tels que les vitamines ou les acides aminés.

La présente invention a également pour objet 35 un procédé de préparation d'une composition résistante à l'eau pour le revêtement des cils, telle qu'elle a

PCT/FR91/00142

été définie ci-dessus, ce procédé étant caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on mélange les composants de la phase grasse et les éventuels additifs liposolubles;
- dans une seconde étape, on ajoute au mélange ainsi obtenu, les charges et/ou pigments éventuels, puis le (ou les) solvant(s) organique(s) volatil(s);

10 et

15

5

- dans une troisième étape, on disperse dans le mélange résultant, la phase aqueuse contenant le (ou les) polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) et les éventuels additifs et/ou ingrédients actifs hydrosolubles.

Pour mieux faire comprendre l'objet l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre. Les exemples 1 à 9 20 sont des exemples de formulation de différents masconformément au mode qui sont préparés opératoire général défini ci-dessus. Ces mascaras, ne contenant pas d'émulsionnant, que stables; ils ont été appliqués sur des cils par des 25 utilisatrices et ils ont tous donné satisfaction. Les exemples 10 à 12 décrivent des tests comparatifs et les résultats entre des mascaras de l'invention et un mascara classique résistant à l'eau, la différence · étant la présence, dans les premiers, d'une solution 30 aqueuse de polymère filmogène hydrosoluble.

Exemple 1:

	Oxyde de fer	5	g
	Isoparaffine	45	g
	Montmorillonite	8	g
	Panthénol	3	g
5	Pyrrolidone carboxylate de chitosonium, vendu		
	sous la dénomination "KYTAMER PC" par la		
	société "AMERCHOL"	3	g
	Eau	7	g
	Conservateurs	qs	
10	Exemple 2:		
	On prépare un mascara résistant à l'eau	ı for	: -
	mulé comme suit :		
	Cire de Carnauba	12	g
	Alcool de lanoline	15	g
15	Amidon	2	g
	Oxyde de fer	5	g
	Isoparaffine	15	g
	Montmorillonite	8	g
	Hydrolysat de kératine vendu sous la		
20	dénomination "KERASOL" par la société		
	"CRODA CHEMICALS"	2,5	g
	Eau	10,5	g
	Conservateurs	ąs	
	Exemple 3:		
25	On prépare un mascara résistant à l'eau	ı for	:-
	mulé comme suit :		
	Cire d'abeille naturelle	L2	g
	Paraffine	L 5	g
	Amidon	2	g
30	0.1,20 00 202 0000000000000000000000000000	5	g
	Isoparaffine	15	g
	Montmorillonite	8	g
	Cystéine	0,5	g
	Hydroxyproline	0,5	g
35	Copolymère méthochlorure de vinylimidazolinium/		
	pyrrolidone vinylique (rapport en poids : 30/70),	,	

	vendu sous la dénomination "LUVIQUAT FC 370" par	•	
	la société "BASF"	4	g
	Eau	8	g
	Conservateurs	qs	
5-	Exemple 4:		
	On prépare un mascara résistant à l'ea	u for	: -
	mulé comme suit :		
	Paraffine	12	g
	Alcool de lanoline	15	g
10	Talc	2	g
-	Oxyde de fer	5	g
	Isoparaffine	45	g
	Montmorillonite	8	g
•	Copolymère acrylamide/chlorure de diméthyl		
15	diallylammonium en solution dans l'eau, à		
	7 % de matières sèches, vendu sous la		
٠	dénomination "MERQUAT 550" par la société		
	"MERCK"	2	·g
	Eau		g
20	Conservateurs	ąв	
	Exemple 5:		
	On prépare un mascara résistant à l'es	au for	r-
	mulé comme suit :		
	Cire d'abeille modifiée	10	9
25	Paraffine	10	g
	Amidon	2	g
	Oxyde de fer	7	9
	Isoparaffine	50	g
	Montmorillonite	8	9
30	Hydroxyéthylcellulose/chlorure de diallyl		
	diméthyl ammonium, vendu sous la dénomination		
	"CELOUAT L200" par la société		
	"NATIONAL STARCH"	1,5	Ğ
	Eau	11,5	Ğ
25	Conservateurs		

	Exemple 6:	
	On prépare un mascara résistant à l'eau fo	r-
	mulé comme suit :	
	Cire d'abeille naturelle 10	g
5	Paraffine 6	g
	Ozokérite 6	g
	Talc 2	g
	Oxyde de fer 5	g
	Montmorillonite 8	g
10	Isoparaffine 50	g
	Copolymère de pyrrolidone vinylique/acétate	
	de vinyle, vendu sous la dénomination	
	"PVP/VA W-735" par la société "GAF CORP." 3	g
	Eau 10	g
15	Conservateurs qs	
	Exemple 7:	
	On prépare un mascara résistant à l'eau fo	r-
	mulé comme suit :	
	Cire de paraffine 10	g
20	Alcool de lanoline	g
	Amidon 2	g
	Oxyde de fer 5	g
	Isoparaffine 41,5	g
	Montmorillonite 8	g
25	Panthénol 5	g
	Gomme arabique 8,5	g
	Eau 7	g
	Conservateurs qs	
	Exemple 8:	
30	On prépare un mascara résistant à l'eau for	r-
	mulé comme suit :	
	Cire de paraffine 12	g
	Acide stéarique 17	g
	Amidon 1	g
35	Oxyde de fer 5	g
	Isoparaffine	g

	Montmorillonite		g
	Pyrrolidone carboxylate de chitosonium, vendu so	วนธ	
	la dénomination "KYTAMER PC" par la société		
	"AMERCHOL"	1,5	g
5	Eau	9	g
	Conservateurs		
	Exemple 9:		
	On prépare un mascara résistant à l'es	au for	: -
10	mulé comme suit :		
	Cire de paraffine	12	g
	Acide oléique	12	g
	Huile végétale	6	g
	Amidon		g
15	Oxyde de fer	5	g
	Isoparaffine	41	g
	Montmorillonite		g
	Hydroxyproline	0,5	g
	Cystéine	0,5	9
20	Hydroxypropylméthylcellulose vendue sous la		
	dénomination "METHOCEL E" par la société		
	DOW CHEMICAL		g
	Eau		g
	Conservateurs	đе	
25	EXEMPLE 10		
	On prépare un mascara résistant à l'ea	au for	r –
	mulé comme suit :		
	Cire d'abeilles naturelle	12	9
	Paraffine		9
30			9
	Amidon		g
	Oxyde de fer	5	g
	Isoparaffine		
	Montmorillonite	7,5	g
35	Glutamate de chitosane vendu sous		
	la dénomination "SEA CURE 110"		

	par la société "PROTAN" 0,7 c
	Eau 8 g
	Conservateurs qs
	<pre>Exemple 11 : (Comparatif)</pre>
5	On a demandé à 86 utilisatrices de tester
	successivement les deux mascaras suivants,
	l'applicateur étant identique :
	1) Mascara A : mascara classique résistant à
	l'eau, ayant la formulation suivante :
10	Cire de Carnauba 13,8 g
	Alcool de lanoline 17,2 g
	Amidon 2,3 g
	Oxyde de fer 5,7 g
	Isoparaffine 51,8 g
15	Montmorillonite 9,2 g
	2) Mascara B : mascara selon l'invention
	correspondant à la formulation du mascara "A"
	où l'on a ajouté 10 % en poids, d'une solution
	aqueuse (à 13 % en poids de matières sèches)
20	d'un hydrolysat de kératine vendu sous la
	dénomination "KERASOL" par la société
	"CRODA CHEMICALS".
	On leur a ensuite demandé de donner leur
	avis sur différents paramètres, et de noter sur 10 ces
25	deux mascaras, critère par critère, et globalement.
	Les avis exprimés en pourcentage et les notes ainsi
	données figurent dans le Tableau ci-après :

Para	amètres	Mascara A % des avis exprimés	Mascara B % des avis exprimés
Facilité d'application	Facile Assez facile Plutôt difficile Difficile	51 19 17 13	71 14 14 1
<u>.</u>	Note moyenne/10	6,36	7,40
Charge	Bonne Trop importante Insuffisante Irrégulière	44 20 34 2	61 22 15 2
	Note moyenne/10	6,03	7,06
Allongement	Bon Assez bon Insuffisant "Inexistant"	46 21 22 11	64 20 12 4
	Note moyenne/10	6,42	7,45
Recourbement	Bon Moyen Insuffisant	44 36 20	63 28 9
	Note moyenne/10	6,30	7,34

15

Ce tableau montre que le mascara B est au total nettement préféré au mascara A.

Exemple 12 : (Comparatif)

On compare la rémanence à l'eau de 5 différents mascaras.

Le test effectué est basé sur le fait que l'énergie des ultrasons transmise par l'eau engendre, sur le cil maquillé, des cavitations qui ont pour effet de le nettoyer. L'intéret de cette technique, par rapport à l'action d'un courant d'eau sur le cil, réside dans sa rapidité.

Le mode opératoire général est le suivant : 5 cils humains d'une même personne sont fixés par leur racine à une plaque de carton. Les cils sont maquillés 15 manuellement avec un mascara et ils sont mis à sécher pendant 15 minutes. Ensuite, ils sont immergés dans une cuve remplie d'eau et soumis aux ultrasons pendant 5 minutes, puis pendant 7 autres minutes. Des photographies sont prises avant le maquillage, juste avant 20 l'immersion et au bout des 10 minutes d'immersion. Un agrandissement des clichés suivi d'une étude planimétrique permet, par comparaison, de connaître la perte du mascara au bout de 10 minutes.

On soumet à ce test les mascaras A et B tels 25 que définis à l'exemple 10, et un mascara C (selon l'invention), dans lequel la solution d'hydrolysat de kératine à 13 % en poids de matières sèches du mascara B est remplacée par une solution aqueuse à 3 % en sèches d'un copolymère poids de matières 30 (hydroxyéthylcellulose quaternisée/polymère acrylique) (rapport pondéral 1/5). On mesure le pourcentage P de perte de mascara sur des cils immergés dans une cuve à ultrasons pendant 10 minutes suivant la procédure expérimentale ci-dessus définie. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Mascara	P
A ·	45
B	23
C	18

5

Les pourcentages de perte au bout de 10 minutes montrent de très bonnes caractéristiques de résistance à l'eau pour les mascaras B et C selon l'invention. On suppose que les polymères hydrosolubles et filmogènes incorporés, conformément à l'invention, plastifient la structure du mascara et augmentent sa rémanence à l'eau.

Exemple 13 : (Comparatif)

La comparaison des photographies en microscopie électronique de cils enrobés des mascaras A et
B, tels que définis à l'exemple 10, montre, avec le
mascara B selon l'invention, un gainage du cil après
maquillage plus homogène et plus régulier qu'avec le
mascara A.

20 EXEMPLE 14 : (Comparatif)

On a préparé deux mascaras D et E contenant comme polymère filmogène du pyrrolidone carboxylate de chitosonium vendu sous la dénomination "KYTAMER PC" par la société "AMERCHOL" dans le mascara D, le 25° polymère étant introduit sous forme de solution dans l'eau et le mascara E sous forme anhydre.

Ces deux mascaras ont la composition suivante:

PCT/FR91/00142 WO 91/12793

17

	Constituents	D	E
	,		
	Cire de paraffine	22,0	24,20
	Acide stéarique	3,0	3,30
	Amidon	1,0	1,1
5	Oxyde de fer	5,0	5,5
	Isoparaffine	48,50	53,50
	Montmorillonite	10,0	10,9
	Pyrrolidone carboxylate		
	de chitosonium vendu		
0	sous la dénomination		
	"KYTAMER PC" par la		
	société "AMERCHOL"	1,50	1,50
	Eau	9,00	-

La comparaison de photographies au micro-15 scope d'une couche de mascara D et de mascara E montre que le mascara D est une pâte souple homogène, tandis que le mascara E est hétérogène et présente des grains durs de polymère filmogène non solubilisé.

18

REVENDICATIONS

- 1 Composition résistante à l'eau, pour le revêtement des cils, contenant au moins une cire, au moins un agent de consistance, et au moins un solvant organique volatil, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, une solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble.
- 2 Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le (ou les) polymère(s) 10 filmogène(s) est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par les dérivés de kératine; les dérivés de chitine ou de chitosane, anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques; les dérivés de cellulose; les polymères et copolymères acryliques; les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques; les polymères naturels; les polymères de l'éthylène; et les silicones oxyéthylénées.
- 3 Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que la concentration 20 en polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) dans la solution aqueuse est comprise entre 0,1 et 55 % en poids de matières actives.
- 4 Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle renferme 1 à 25 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de solution aqueuse d'au moins un polymère filmogène hydrosoluble.
- 5 Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la (ou les) 30 cire(s) est (sont) choisie(s) dans le groupe formé par les cires animales, végétales, minérales, synthétiques, et les fractions diverses de cires naturelles, toutes ces cires ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C et une pénétration à 1'aiguille, à 25°C, comprise entre 3 et 40, telle que mesurée selon les normes ASTM D5 ou NFT 004.

- 6 Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la (ou les) cire(s) est (ou sont) solide(s) et rigide(s) à une température inférieure à 50°C.
- 7 Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que la concentration en cire(s) par rapport au poids total de la composition est comprise entre 2 et 40 % en poids.
- 8 Composition selon l'une des revendications 10 1 à 7, caractérisée par le fait que l' (les) agent(s) de consistance est (sont) choisi(s) dans le groupe formé par les argiles modifiées organiquement.
- 9 Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la concentration 15 en agent(s) de consistance par rapport au poids total de la composition est comprise entre 5 et 15 % en poids.
- 10 Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le (ou les) 20 solvant(s) organique(s) volatil(s) est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par l'isoparaffine, l'essence de térébenthine, l'alcool isopropylique, l'alcool éthylique, le white spirit et les dérivés de silicone volatils.
- 11 Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la concentration en solvant(s) organique(s) volatil(s) par rapport au poids total de la composition est comprise entre 35 et 50 % en poids.
- 12 Composition selon l'une des revendications l à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins une charge pulvérulente choisie dans le groupe formé par le talc, l'amidon, le 35 kaolin et les polyamides.
 - 13 Composition selon l'une des revendications

PCT/FR91/00142

1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un pigment choisi dans le groupe formé par les pigments minéraux, les pigments organiques, les pigments nacrés et les pigments enrobés.

14 - Composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif classique dans les compositions de 10 maquillage pour les cils, choisi dans le groupe formé conservateurs, les adoucissants, les les les épaississants, les séquestrants, les parfums, huiles, les silicones, les agents de cohésion, les polymères non-filmogènes, les agents alcalinisants ou acidifiants, les vitamines et les acides aminés. 15

15 - Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que :

- dans une première étape, on mélange les composants de la phase grasse et les éventuels additifs liposolubles;
 - dans une seconde étape, on ajoute au mélange ainsi obtenu, les charges et/ou pigments éventuels, puis le (ou les) solvant(s) organique(s) volatil(s);

et

20

25

30

- dans une troisième étape, on disperse dans le mélange résultant la phase aqueuse contenant le (ou les) polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) et les éventuels additifs et/ou ingrédients actifs hydrosolubles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
International Application No PCT/FR 91/00142

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC	
According to marketing in the state of the s	
5 - 61 7 7/022 2 61 7 7/40 2 61 7 7/06	
Int.Cl. A 61 K 7/032, A 61 K 7/48, A 61 K 7/06	
II. FIELDS SEARCHED	
Minimum Documentation Searched ? Classification System Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵ A 61 K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched a	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category Citation of Document, Whith indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Rei	elevant to Claim No. 13
<pre>X GB,A,2216797 (L'OREAL) 18 October 1989 see page 1, line 1 - page 11, line 28; example 1</pre>	1-5,7-11
X GB,A,2124081 (L'OREAL) 15 February 1984 see the whole document	1-5,7-11
X FR,A,2528699 (L'OREAL) 23 December 1983 see page 1, line 3 - page 24, line 30; example 7; claims 1-5	1-5,7-11
<pre>WPI, File Supplier, AN = 83-829918, Derwent Publications Ltd, (London, GB), & JP,A,58180412 (KOBAYASHI KOSEI K.K.) 21 October 1983 see the abstract</pre>	1-5,7-11
X GB,A,2167301 (L'OREAL) 29 May 1986 see page 1, line 1 - page 4, line 39; example 2	1-5,7-11
*Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" eartier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published after the international filling date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international cited to understand the principle or invention "X" document of particular relevance: teannot be considered novel or cannot be considered to involve an involve a	the claimed invention not be considered to the claimed invention mention step when the more other such docu-
IV. CERTIFICATION	
Date of the Actual Completion of the International Search Date of Meiling of this International Search	
18 April 1991 (18.04.91) 30 May 1991 (30.05	. 91)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE Signature of Authorized Officer	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9100142

SA 45482

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/05/91

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

18-10-89	AU-A- BE-A-	3249689	
18-10 - 89			12-10-89
·			27-02-90
		1001765	26-10-89
	DE-A-	3911197	13-10-89
	FR-A-	2629713	
	JP-A-	2204405	14-08-90
	NL-A-	8900858	01-11-89
15-02-84	CA-A-	1204061	06-05-86
23-12-83	LU-A-	84210	07-03-84
20 22 07	AU-B-	559588	12-03-87
•		1586183	22-12-83
		897050	15-12-83
			29-07-86
			31-10-86
			22-12-83
			01-02-84
			14-01-84
			16-01-84
	US-A-	4871536	03-10-89
00 05-06	 	2573305	23-05-86
29-03-00			03-11-88
			29-05-86
			20-05-86
•			25-04-89
			15-08-88
•			22-05-86
			31-10-90
			30-03-90
			02-08-86
			16-06-86
	NL-A-	8503200	 10_00_00
	15-02-84 23-12-83 29-05-86	NL-A- 15-02-84 CA-A- 23-12-83 LU-A- AU-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- GB-A, B JP-A- NL-A- US-A-	NL-A- 8900858 15-02-84

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale Nº PCT/FR 91/00142

I. CLASS	EMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de s	classification sont applicables, les indique	r tous) *		
Seton la ci	assification internationale des brevets (CIB) ou à la tois s	eion la classification nationale et la CIB			
С IВ ⁵ :	A 61 K 7/032, A 61 K 7/48	, A 61 K 7/06			
II. DOMA	INES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
	Documentation m	nimale consultée ⁸			
Systeme	de classification	Symboles de classification			
C IB	5 A 61 K		·		
	A 61 K 7/032, A 61 K 7/48, A 61 K 7/06 SOUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Decumentation munical consulter * Decumentation consulter autority and source				
		OULLS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimals consulter * Symboles de classification A 61 K Documentation consultée sutre que la documentation minimals dans la mesure no de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté * DERES COMME PERTIMENTS ** DERES			
III. DOCU	MENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS "	ation des documents chés. " avec indication, si nécessaire. 6797 (L'OREAL) bbre 1989 age 1, ligne 1 - page 11, ligne 28; e 1 4081 (L'OREAL) rier 1984 de document en entier 6699 (L'OREAL) embre 1983 age 1, ligne 3 - page 24, ligne 30; e 7; revendications 1-5 Supplier, AN = 83-829918, 1-5,7-11			
Catégorie *					
x	voir page 1, ligne 1 -	•	1-5,7-11		
x	GB, A, 2124081 (L'OREAL) 15 février 1984	ntier	1-5,7-11		
x	voir page 1, ligne 3 -	- page 24, ligne 30; ions 1-5	,		
x	Derwent Publications I & JP, A, 58180412 (KOE 21 octobre 1983	Ltd, (Londres, GB),	1-5,7-11		
		./.			
CAD doc cor doc tion CLD doc price	rres spéciales de documents cités: 11 sument définissant l'état général de la technique, non raidéré comme particulièrement pertunent sument antérieur, mais publié à la date de dépôt interna- nal ou après catte date sument pouvant jeter un doute sur une revendication de prité ou cité pour déterminer la date de publication d'une re citation ou pour une raison apéciale (telle qu'indiquée)	international ou à la date de pri à l'état de la technique pertinent, le principe ou la théorie constitut « X » document particulièrement pert quée ne peut être considérée ci impliquant une activité inventive « Y » document particulièrement per	onte et n'appartenant das mais cité pour comprende unit le base de l'invention inent: l'invention revendi- omme nouvelle ou comme timent; l'invention reven-		
e P » doc	cument se référent à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens cument publié avant la date de dépôt international, mais stérieurement à la date de priorité revendiquée	activité inventive lorsque le doct plusieurs autres documents de s naison étant évidente pour une	iment est associé à un ou nême nature, cette combi- personne du métier.		
	FICATION				
Date à laque achevée	selle la recherche internationale a été effectivement		1		
	18 avril 1991	30	. 05. 91		
Administra	tion character to be continued to				

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100142

A 45482

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22/05/91 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2216797	18-10-89	AU-A- 3249689 BE-A- 1001765 DE-A- 3911197 FR-A- 2629713 JP-A- 2204405	27-02-90 26-10-89 13-10-89 14-08-90
GB-A- 2124081	15-02-84	NL-A- 8900858 CA-A- 1204061	
FR-A- 2528699	23-12-83	LU-A- 84210 AU-B- 559588 AU-A- 1586183 BE-A- 897050 CA-A- 1208832 CH-A- 658186 DE-A- 3321650 GB-A,B 2123290 JP-A- 59007107 NL-A- 8302171 US-A- 4871536	12-03-87 22-12-83
GB-A- 2167301	29-05-86	FR-A- 2573305 AU-B- 578767 AU-A- 5026685 BE-A- 903669 CA-A- 1253083 CH-A- 666615 DE-A,C 3541008 JP-C- 1585861 JP-B- 2012923 JP-A- 61171412 NL-A- 8503200	23-05-86 03-11-88 29-05-86 20-05-86 25-04-89 15-08-88 22-05-86 31-10-90 30-03-90 02-08-86 16-06-86